

**MANUFACTURE OF THIN MEMBRANE**

Patent Number: JP61097008  
Publication date: 1986-05-15  
Inventor(s): INAGAKI KUNIHIO  
Applicant(s):: MITSUBISHI CHEM IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP61097008  
Application JP19840218033 19841017  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01D13/04  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:**To obtain a manufacturing method of a membrane in which the hydrophilic nature is increased and the separation performance of oxygen and nitrogen is improved by performing the plasma copolymerization of perfluoro compds. in the copresence of ammonia.

**CONSTITUTION:**A thin membrane is formed on a molded body of base body by performing the plasma polymerization of a monomer of perfluorocompds. in the copresence of ammonia. Aliphatic compds., aromatic monocyclic compds. and alicyclic compds. are used as the perfluorocompds. These are used in the range of (100:1)-(1:10) proportion mixing with ammonia. The flow velocity of the monomer is regulated to about 0.01-5cm<3> (STP)/minute in a plasma polymerization apparatus of 25 W electric power and the time is decided so that 0.01-10mm membrane thickness is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-97008

① Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和61年(1986)5月15日
B 01 D 13/04		A-8314-4D	
// B 05 D 1/00		7048-4F	
C 08 J 7/00		7446-4F	
		7446-4F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 薄膜の製造法

⑭ 特 願 昭59-218033

⑮ 出 願 昭59(1984)10月17日

特許法第30条第1項適用 昭和59年4月20日 社団法人繊維学会発行の「繊維学会昭和59年度年次大会研究発表会講演要旨集」において発表

⑯ 発 明 者 稲 垣 訓 宏 浜松市鶴江1丁目37番地7  
 ⑰ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
 ⑱ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

## 明 細 書

## 1 発 明 の 名 称

薄膜の製造法

## 2 特 許 請 求 の 範 囲

- (1) パーフルオロ化合物とアンモニアとの混合物をプラズマ重合することにより、基板上に薄膜を形成させることを特徴とする薄膜の製造法。

## 3 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明はパーフルオロ化合物特にパーフルオロ芳香族単環化合物又はパーフルオロ脂環式化合物とアンモニアとの混合物をプラズマ重合することを特徴とする分離膜、電気材料等として有用な、基体成型体上に形成された薄膜の製造法に関する。

(従来の技術)

従来、パーフルオロ化合物とアンモニアとの混合ガスをプラズマ重合した例は知られていな

い。プラズマ重合とは真空中に低圧で存在するモノマー中でグロー放電することによりモノマーを重合することを言うが、この様な反応はモノマーが分裂を受ける為、二種類のモノマーを吹き込めば両モノマー成分の要素を含んだポリマーが生成する可能性がある。

(発明の目的)

本発明はパーフルオロ化合物のプラズマ重合をアンモニアの共存下に行うことによつて、ポリマーの析出速度が増加すること、又パーフルオロ化合物とアンモニアの混合物から基体成型体上にプラズマ重合によつて形成された薄膜は物質の分離、特に酸素と窒素の分離性能にすぐれた薄膜が形成されることを見出し本発明に到達した。

(発明の構成)

本発明をさらに詳細に説明するに、本発明に使用される基体成型体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリターメチルベンテン-1などのポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ

アクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチルなどのビニルモノマーの重合体、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素含有モノマーの重合体、ポリシロキサン、ポリトリメチルシリルシラン、ポリトリメチルシリルプロピンのなどのケイ素含有重合体、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネートなどの芳香環含有化合物の重合重合体、エチルセルロース、アセチルセルロースなどのセルロース系重合体、金属、ガラスなどの無機物等からなるシート、ファイバー、チューブなどがあげられる。分離膜として用いる場合にはこれら重合体や無機物多孔性の成形体が、シート状、中空糸状、スパイラル状、管状などの形で用いられる。又通常非対称膜と称するスキン層と多孔層からなる膜、又複合膜と称する多孔膜の表面にコーティング、*in situ* 重合、プラズマ重合、ラミネートなどの方法によつて均質な超薄膜を形成した膜がしばしば基体成型体として使用される。また、電気材料、プラスチック

タスの表面改質等の他の目的に用いる場合には、目的に応じ、適宜、基板が選択される。

次にプラズマ重合するモノマーとしては、テトラフルオロメタン、テトラフルオロエチレン、テトラフルオロエタンなどのパーフルオロ脂肪族化合物、パーフルオロベンゼン、パーフルオロトルエン、パーフルオロオキレン、パーフルオロメタキシレン、パーフルオロパラキシレンなどのパーフルオロ芳香族単環化合物、パーフルオロシクロブタン、パーフルオロシクロペンタン、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロシクロヘプタン、パーフルオロメチルシクロヘキサン、パーフルオロジメチルシクロヘキサン、パーフルオロメタジメチルシクロヘキサン、パーフルオロパラジメチルシクロヘキサン、パーフルオロエチルシクロヘキサンなどのパーフルオロ脂環式化合物があげられ、これらのモノマーがアンモニアの共存下で使用される。

パーフルオロ化合物とアンモニアとの割合は

特に限定されないが好ましくは100:1乃至1:10特に好ましくは10:1乃至1:2の割合で使用される。パーフルオロ化合物に対するアンモニアの割合が小さい場合には基体成型体上に形成される極薄膜の形成速度を増加させる効果が小さい。又逆にパーフルオロ化合物に対するアンモニアの割合が過度に大きい場合には生成する極薄膜のフッ素含量の減少と窒素含量の増加にみられるように化学組成、化学構造が大きく変化する。このようにパーフルオロ化合物とアンモニアの割合が一定の範囲で使うことが望ましい。

次にプラズマ重合の条件について説明する。重合温度には特に制限はなく、常温付近でよい。プラズマ重合の装置は公知のものでよく、例えば内部電極方式ではJournal of Applied Polymer Science 第17巻885頁(1973)に記載された装置、無電極方式ではJournal of Applied Polymer Science 第15巻2277頁(1971)に記載された装置等があげられる。モ

ノマーの流速は装置の大きさと電力の大きさに関係し、例えば直径3.5cm、長さ43.5cmの装置でラジオ波の電力25ワットのものでは、モノマー流速は0.01~5scc(STP)/分程度が選ばれる。

プラズマ重合で基体成型体上に形成される薄膜の厚さは重合時間と流速によつてコントロールすることが出来る。分離膜として使用する場合の薄膜の膜厚は薄い程物質の透過速度が大きくなり好ましいが、一方極端に薄い場合にはピンホールの生成などによつて分離性能が低下し好ましくない。そこで通常の場合0.01μm乃至10μmの範囲の膜厚になるように基体成型体の表面に形成させて使用される。

パーフルオロ化合物にアンモニアを混合してプラズマ重合する効果についてはアンモニアの割合が増加するに従つてフッ素が減少しH,N,Oが増加することが元素分析により明らかとなつた。又赤外スペクトルの分析結果からアンモニア共存下の場合アミド及びアミン基の吸収が認めら

れポリマー膜中に窒素残基が導入されたことが明らかである。又アンモニアの割合の増加に従って形成された極薄膜の表面エネルギーが増大し親水性が増大する。

#### 〔実施例〕

##### 比較例-1

Journal of Applied Polymer Science 第13巻 2277頁(1977)に記載された重合装置を用いてパーフルオロトルエンを“ミリポアフィルター”(ミリポアリミテッド社製多孔質膜平均孔径0.025μm)上にプラズマ重合した。

重合条件は次の通りであつた。

装置の大きさ：直径100mm長さ400mm

ラジオ波の電力：100ワット 13.56 MHz

圧 力：全圧1.3 Pa

モノマーガス流速：4 cm(STP)/分

重 合 時 間：2時間

得られた極薄膜の性状は以下の通りであつた。

厚 み：1.7 μm

組 成：CF<sub>0.9</sub>H<sub>0.3</sub>N<sub>0.2</sub>O<sub>0.1</sub>(元素分析から)

次にこの膜について酸素と窒素の透過係数を測定し次の測定結果を得た。

$$\text{酸素の透過係数 } P_{O_2} = 1.4 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}$$

$$\text{窒素の透過係数 } P_{N_2} = 0.89 \times 10^{-10} \quad \#$$

$$\frac{P_{O_2}}{P_{N_2}} = 2.03$$

##### 比較例-2

モノマーとしてパーフルオロメチルシクロヘキサンを単独で使用する以外は比較例-1と同様にプラズマ重合を行い次の性状の極薄膜を得た。

厚 み：0.3 μm

組 成：CF<sub>1.4</sub>N<sub>0.4</sub>O<sub>0.1</sub>

外 観：無色透明

酸素、窒素の透過係数を測定し次の結果を得た。

$$P_{O_2} = 2.4 \times 10^{-9} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}$$

$$P_{N_2} = 2.2 \times 10^{-9} \quad \#$$

$$P_{O_2} / P_{N_2} = 1.10$$

外 観：無色透明

次にこの膜について酸素と窒素の透過係数を膜の一次側と二次側の圧力差0.6~2.0×10<sup>5</sup>Paで測定し次の結果を得た。

$$\text{酸素の透過係数 } P_{O_2} = 3.4 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}$$

$$\text{窒素の透過係数 } P_{N_2} = 2.5 \times 10^{-10} \quad \#$$

酸素の透過係数と窒素の透過係数の比  
(分離性能)

$$\frac{P_{O_2}}{P_{N_2}} = 1.35$$

##### 実施例-1

モノマーとしてパーフルオロトルエンとアンモニアの1:1混合ガスを使用する以外は比較例-1と同様にプラズマ重合を行い次の性状の極薄膜を得た。

厚 み：1.5 μm

組 成：CF<sub>0.8</sub>H<sub>0.5</sub>N<sub>0.1</sub>O<sub>0.1</sub>

外 観：かつ色に着色

##### 実施例-2

モノマーとしてパーフルオロメチルシクロヘキサンとアンモニアの1:1の割合の混合ガスを使用する以外は比較例-1と同様にプラズマ重合を行い次の性状の極薄膜を得た。

厚 み：1.6 μm

組 成：CF<sub>0.3</sub>H<sub>0.3</sub>N<sub>0.2</sub>O<sub>0.2</sub>

外 観：かつ色に着色

次にこの膜について酸素と窒素の透過係数を測定し次の測定結果を得た。

$$P_{O_2} = 8.2 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}$$

$$P_{N_2} = 3.0 \times 10^{-10} \quad \#$$

$$\frac{P_{O_2}}{P_{N_2}} = 2.73$$

##### 比較例-3

モノマーとしてテトラフルオロメタンを使用する以外は比較例-1と同様にプラズマ重合を行つたが基板上にポリマーは形成されなかつた。

##### 実施例-3

モノマーとしてテトラフルオロメタンとアン

モニアの / : / の混合物を使用する以外は比較例一 / と同様にプラズマ重合を行い次の性状の極薄膜を得た。

厚  $\delta$ : 1.0  $\mu\text{m}$

組 成 :  $\text{CF}_{0.56} \text{H}_{1.58} \text{N}_{1.13} \text{O}_{0.61}$ 

## 〔發明の效果〕

以上のように、本発明方法つまりモノマーにアンモニアを共存させることにより得られた薄膜は、特に酸素の透過係数と窒素の透過係数の比率、即ち酸素と窒素の分離性能の向上に効果を有する。

出 願 人 三 菱 化 成 工 業 株 式 會 社

代 理 人 弁 理 士 長 谷 川 一

氏名 / 名